



TITLE:

# Synthesis of Novel $\pi$ -Conjugated Compounds Based on Tetrasubstituted [2.2]Paracyclophane( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Gon, Masayuki

---

CITATION:

Gon, Masayuki. Synthesis of Novel  $\pi$ -Conjugated Compounds Based on Tetrasubstituted [2.2]Paracyclophane. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-01-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19406>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2018-07-10に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	権 正行
論文題目	Synthesis of Novel $\pi$ -Conjugated Compounds Based on Tetrasubstituted [2.2]Paracyclophane (四置換シクロファンを基軸とした新規共役系化合物の創成)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士学位論文は、四置換[2.2]パラシクロファンを用いた共役系化合物、光学活性化合物および多孔性高分子の合成の検討や、合成した化合物の物理的および光学的特性の評価、機能性材料への応用展開について、実験結果および理論計算結果の双方から論じた考察を纏めたものであり、3 部構成、全 10 章からなっている。[2.2]パラシクロファンは 2 枚のベンゼン環が積層した構造を有し、空間を介した <math>\pi</math> 電子相互作用（スルースペース共役）を可能とするため、新規 <math>\pi</math> 共役系骨格として注目されている一方、これまでの研究は有機合成化学の域を出ず、材料化学的観点から研究を行った報告は少ない。本博士学位論文では、4,7,12,15 位に置換基を有する四置換[2.2]パラシクロファンを中心に基礎化学的および材料化学的観点から研究を行っている。四置換[2.2]パラシクロファンの多置換性を活かし分岐点として用いることで共役多孔性高分子を合成し、3 次元的に共役が拡張した高分子材料の特性を評価している。さらに、面不斉四置換[2.2]パラシクロファンの光学分割法を開発し、面不斉を含む <math>\pi</math> 共役系化合物の光学特性を初めて詳細に検討している。四置換[2.2]パラシクロファンの多種多様な性質に着目し、特徴を巧みに利用することで、機能性材料としての幅広い応用展開を示している。</p> <p>第 1 部は第 1 章および第 2 章で構成されており、[2.2]パラシクロファンを骨格として用いた共役多孔性高分子の合成および物性について纏めている。</p> <p>第 1 章では、[2.2]パラシクロファン骨格を用いた共役多孔性高分子の合成を行った。共役多孔性高分子とはその骨格が共役系で構成された多孔性高分子材料のことを示す。合成されたすべての共役多孔性高分子の吸着等温線は I 型を示し、パラ位に置換基を有する二置換[2.2]パラシクロファンの割合を増加させると、H-4 型のヒステリシスループが観測されることが分かった。解析により 1 nm 以下の細孔およびシクロファン骨格に由来するスリット状の細孔を持つことが示唆された。さらに、すべての共役多孔性高分子において比表面積が <math>500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}</math> 以上であり、吸着材料として有効であることを示し、四置換[2.2]パラシクロファンを分岐点として用いることでさらなる比表面積の向上を達成した。シクロファン骨格を用いることで共役多孔性高分子の構造を制御可能であることを明らかにした。</p> <p>第 2 章では、四置換[2.2]パラシクロファンを骨格とした様々な構造を有する共役多孔性高分子を菌頭・萩原カップリング法、Hay カップリング法、山本カップリング法によりそれぞれ合成した。山本カップリング法により得られたビフェニル部位を有する共役多孔性高分子は約 100 nm の粒径、1 nm 以下の細孔を有し、<math>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}</math> に到達する大きな比表面積を有することが分かり、さらに有機溶媒に分散させることで黄色に発光することが明らかとなった。四置換[2.2]パラシクロファンを分岐点として用い、カップリング法を選択することで新たな構造を構築可能かつ機能性を付与可能であることを示した。</p> <p>第 2 部は第 3 章から第 8 章で構成されており、面不斉四置換[2.2]パラシクロファンの基礎的な物性に着目した研究について纏めている。</p> <p>第 3 章では、四置換[2.2]パラシクロファンの面不斉に着目し、光学分割法の開発を行い、面不斉四置換[2.2]パラシクロファンの特性を評価するために、環状化合物を合成した。環状化合物は発現の珍しいキラルな発光である円偏光発光特性を示し、優れた非対称性因子および蛍光量子収率を併せ持つ極めて珍しい化合物であることが明らかとなった。面不斉四置換[2.2]パラシクロファンが発光性とキラリティを兼ね備えた新たな光学活性ビルディングブロックとして優れていることを示した。</p> <p>第 4 章では、フェニルエチニル置換基で共役長を拡張した環状化合物を合成することで、環状化合</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	権 正行
<p>物の物性を飛躍的に向上させることに成功した。得られた環状化合物は極めて大きなモル吸光係数 (<math>\epsilon = 216,000</math>) および絶対蛍光量子収率 (<math>\Phi_{\text{lum}} = 0.60</math>)、円偏光発光の非対称性因子 (<math>g_{\text{lum}} = 1.0 \times 10^{-2}</math>) を持つことがわかり、円偏光発光材料として先例のない優れた性質を持つことが分かった。</p> <p>第 5 章では、面不斉四置換[2.2]パラシクロファン骨格を有する環状化合物において、ナフタレン環を含む環状化合物はベンゼン環を含む環状化合物と比較して <math>\pi</math> 共役系が拡張しているにも関わらず、発光のピークトップが短波長側に見られることが分かった。理論計算により、ナフタレン環を含む環状化合物は最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギーバンドギャップが広がっていることが分かり、構造の捩じれに起因していることが示唆された。環状共役系の構造を変化させることにより、環状共役系に特有の興味深い特性について明らかにした。</p> <p>第 6 章では、アリールエチニル置換基を構成ユニットに有する面不斉四置換[2.2]パラシクロファン化合物を合成した。アリール基としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセンを用いた。<math>\pi</math> 共役系が拡張するにつれシクロファンのスルースペース共役が相対的に弱まり、構成ユニットの性質が明確に発現することを明らかにした。さらに、アリール基を変化させることで、円二色性および円偏光発光特性が大きく変化することを明らかにした。</p> <p>第 7 章では、オリゴフェニレンエチニレン置換基を構成ユニットに有する面不斉四置換[2.2]パラシクロファン化合物を合成した。これらの化合物は希薄溶液中において、円二色性および円偏光発光特性の非対称性因子が <math>10^{-3}</math> オーダーであることが分かった。また、凝集体を形成することで非対称性因子が <math>10^{-2}</math> オーダーに向上し、その符号が、速度論的条件と熱力学的条件で反転することが分かった。さらに熱処理を行うことにより、非対称性因子が <math>10^{-1}</math> オーダーに到達した。光学測定の結果から、J 会合体および H 会合体の形成が確認され、これらの集合体が円二色性および円偏光発光特性の非対称性因子の変化および向上に寄与していることが示唆された。</p> <p>第 8 章では、凝集誘起型発光特性を示すフェニルエテン誘導体を構成ユニットに有する面不斉四置換[2.2]パラシクロファン化合物を合成することで、希薄溶液および凝集状態において良好な発光特性を有する円偏光発光体を得ることに成功した。分子モデルを用いて評価したところ、シクロファン骨格に結合したフェニルエテン誘導体が分子内相互作用を起こし、室温下、希薄溶液中においても分子運動を抑制することで、強い発光性を示すということが示唆された。</p> <p>第 3 部は第 9 章および第 10 章で構成されており、第 2 部で得られた知見を活かし、面不斉四置換[2.2]パラシクロファンを用いた機能性材料を指向した研究について報告している。</p> <p>第 9 章では、ピリジン構造を含むメタアリーレンエチニレン置換基を有する面不斉四置換[2.2]パラシクロファン化合物を合成することで、金属配位や励起エネルギーにより構造を変化させ、高次構造の形成およびキロプティカル特性の制御に成功した。<math>\text{Ag(I)}</math>イオンとピリジンユニットの配位結合およびピレンユニットのエキシマー形成により構造変化を誘起することができた。また、<math>\text{Ag(I)}</math>イオンを配位させることで円二色性の非対称性因子が大きく増加することがわかった。<math>\text{Ag(I)}</math>イオン滴定を行った結果、<math>\text{Ag(I)}-\pi</math> 相互作用の存在が示唆され、この相互作用が円二色性の増幅に大きく寄与していることが示唆された。</p> <p>第 10 章では、面不斉四置換[2.2]パラシクロファンを骨格に有する光学活性 dendrimer を合成した。Dendrimer のアンテナ効果および立体保護効果を利用することで、面不斉四置換[2.2]パラシクロファンの円偏光発光特性を希薄溶液中およびフィルム中において増幅させることに成功した。円偏光発光体の構造はそのままに、円偏光発光特性が増幅可能であることを初めて明らかにした。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、空間を介した $\pi$ 電子相互作用および面不斉といった構造に由来するユニークな特性を示す四置換[2.2]パラシクロファン骨格の特性を活かした共役系化合物の合成および物性評価に関する研究の成果について纏められたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 第1章から第2章において纏められている[2.2]パラシクロファン骨格を用いた共役多孔性高分子の研究では、共役系を維持しつつ、3次元的に立体的な構造を有する[2.2]パラシクロファン骨格を共役多孔性高分子中に導入することにより、粒径および細孔の形状、比表面積、光学特性を厳密に制御可能なことが分かった。この成果により、分子認識光学センサーや電子デバイスの設計手法としての応用が強く期待できる。
2. 第3章から第5章にて纏められている面不斉四置換[2.2]パラシクロファンの光学分割法の開発および光学活性環状化合物の研究では、世界で初めて面不斉四置換[2.2]パラシクロファンの光学分割に成功し、面不斉四置換[2.2]パラシクロファン骨格を用いた環状化合物が優れた非対称性因子および蛍光量子収率を併せ持つ先例のない円偏光発光特性を示すことが明らかとなった。非対称性因子および蛍光量子収率の値を両立させることは難しく、この特徴は中心性不斉および軸不斉、ヘリシティには見られない[2.2]パラシクロファン骨格由来の面不斉特有の性質であり、置換基修飾性に富むことから、新たな光学活性ビルディングブロックとして極めて優れた分子であることを示した。
3. 第6章から第8章にて纏められているアリール置換基を有する面不斉四置換[2.2]パラシクロファン誘導体の研究では、共役長の長さと[2.2]パラシクロファン由来のスルースペース共役の強さの相関関係を明らかにした。加えてキロプティカル特性が $\pi$ 共役系の違いまたは集合挙動により大きく変化することを見出した。適切な集合体を形成することで非対称性因子の値が増幅し、低分子系の集合体としては先例のない大きな値を示した。また、分子内相互作用により[2.2]パラシクロファンに結合した発色団の分子運動を1分子中で抑制可能であることが分かった。これらは[2.2]パラシクロファンの剛直性および発色団を適切に配列する性質に由来するものである。このような分子設計は今までになく、新たな構造有機化学の可能性を開拓した。
4. 第9章から第10章にて纏められている面不斉四置換[2.2]パラシクロファン骨格を用いた機能性材料の合成研究では、金属イオンや励起エネルギーにより円二色性や円偏光発光特性が増幅するシステムを構築した。また dendrimer によるエネルギー捕集効果により円偏光発光の発光強度を増幅するシステムを世界で初めて構築した。これらの成果は、キロプティカル特性を利用した機能性材料における重要な設計指針となる。

本博士学位論文は、これまでに機能性材料として注目されることの少なかった、四置換[2.2]パラシクロファンに焦点をあて、基礎化学的および材料化学的観点から検討を重ねている。得られた化合物はいずれも四置換[2.2]パラシクロファン骨格の特性を活かした従来にはないユニークな物性を示しており、ここから得られた知見は機能性材料化学や構造有機化学の分野に大きく貢献するものである。

本論文は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年11月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。